

## Novel catalyst for ethylene trimerization, its preparation process and application

**Publication number:** CN1256968

**Publication date:** 2000-06-21

**Inventor:** LI DAGANG (CN); DU XIANGDONG (CN); LI TONGLIN (CN)

**Applicant:** RES INST BEIJING YANSHAN PETRO (CN)

**Classification:**


**- International:** *B01J31/00; B01J31/12; B01J31/14; B01J31/18; B01J31/22; B01J31/34; C07C2/26; C07C2/30; C07C2/34; C07C11/107; B01J31/00; B01J31/12; B01J31/16; B01J31/26; C07C2/00; C07C11/00; (IPC1-7): B01J31/00; B01J31/12; B01J31/14; B01J31/18; B01J31/34; C07C2/26; C07C2/30; C07C11/107*

**- European:**

**Application number:** CN19991020585 19991009

**Priority number(s):** · CN19991020585 19991009; CN19981025382 19981215

**Also published as:**

 CN11 08193C (C)

**Report a data error here**

### Abstract of CN1256968

The present invention relates to a quaternary chrome series catalyst for ethylene trimerization to prepare 1-hexane. Said catalyst contains a chrome compound, a pyrrole derivative, a trialkylaluminium and an accelerant. Said accelerant is a kind of halogenated alkyl substituted aromatic or halogenated aromatic compound whose aromatic ring contains at least one C1-2-alkyl radical substituted by at least two halogen atoms at alpha-site. Said catalyst features high reaction activity and selectivity and less by-product. Said invention also provides its preparation method.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 31/00

B01J 31/12 B01J 31/14

B01J 31/18 B01J 31/34

C07C 2/26 C07C 2/30

C07C 11/107

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99120585.5

[43]公开日 2000年6月21日

[11]公开号 CN 1256968A

[22]申请日 1999.10.9 [21]申请号 99120585.5

[30]优先权

[32]1998.12.15 [33]CN [31]98125382.2

[71]申请人 北京燕山石油化工公司研究院

地址 102550 北京市房山区燕山凤凰亭路九号

[72]发明人 李达刚 杜向东 栗同林

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种用于乙烯三聚的新型催化剂,其制备方法和应用

[57]摘要

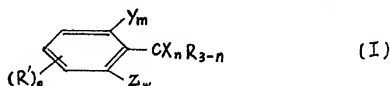
本发明涉及一种四元铬系催化剂,用于乙烯三聚制备 1-己烯。催化剂中包含一种铬化合物、一种吡咯衍生物、一种三烷基铝以及一种促进剂,该促进剂是一种芳环上至少含有一个被至少二个卤素原子在  $\alpha$ -位取代的  $C_{1-2}$ -烷基的卤代烷基取代的芳烃或-卤代芳烃化合物。该催化剂具有反应活性和选择性高副产物少的特点。还提供了该催化剂的制备方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权 利 要 求 书

1.一种用于乙烯三聚的铬系催化剂，它包含一种铬化合物(a)、一种吡咯衍生物(b)、一种烷基铝(c)以及一种促进剂(d)，其特征在于，所说促进剂包括一种在芳环上至少含有一个被至少二个卤素原子在 $\alpha$ -位取代的  $C_{1-2}$ -烷基的卤代烷基取代的芳烃或-卤代芳烃化合物。

2.按照权利要求1的铬系催化剂，其特征在于，所说的卤代烷基取代的芳烃或-卤代芳烃化合物是下列通式(I)所示的化合物：



式中，

X 为 F、Cl 或 Br，

n 为 2 或 3，

R 为 H、 $CH_3$ 、F、Cl 或 Br，

Y 和 Z 分别为 H、F、Cl 或 Br，

m 和 w 分别为 0 或 1，

o 为 0 至 3 的整数；

R' 为 H，卤素、 $C_{1-2}$ -烷基，

或当  $o > 1$  时，R' 可为相同或不同的上述基团，或二个 R' 共同形成一个苯并稠合环。

3.按照权利要求2的铬系催化剂，其特征在于，在式(I)中，o 为 0，m 为 1，X 和 Y 为 Cl，w 为 0，n 为 3。

4.按照权利要求2的铬系催化剂，其特征在于，在式(I)中，o 为 0，m 和 w 为 1，X 为 Cl，Y 为 F，Z 为 Cl，n 为 3。

5.按照权利要求1-4中任一项的催化剂，其特征在于，所说铬系催化剂中包含的组分(a)、(b)、(c)和(d)的摩尔比为(a): (b): (c):

(d) - 1: 0.5 - 500: 50 - 5000: 0.5 - 500.

6.按照权利要求 5 的催化剂,其特征在于,所说的摩尔比为(a):  
(b): (c): (d) = 1: 1 - 20: 50 - 500: 1 - 50.

7.按照权利要求 6 的催化剂,其特征在于,所说的摩尔比为(a):  
(b): (c): (d) = 1: 2 - 6: 50 - 200: 1 - 30.

8.一种制备按照权利要求 1-7 中任一项的催化剂的方法,其特征  
在于,将所述的铬化合物(a)和促进剂(d)预先混合,然后在乙烯三  
聚的反应条件下将该混合物通入到含有吡咯衍生物(b)和烷基铝(c)  
的庚烷溶液中,使之混合接触.

9.一种由乙烯三聚制备 1-己烯的方法,其特征在于,使用催化  
有效量的如权利要求 1-7 中任一项的催化剂或如权利要求 8 的方法  
制备的催化剂,使乙烯与该催化剂接触并发生三聚反应.

一种用于乙烯三聚的  
新型催化剂、其制备方法和应用

本发明涉及一种用于乙烯三聚的催化剂，更确切地说，是一种用于乙烯三聚的铬系催化剂，还涉及这种催化剂的制备方法及其应用。

1-己烯是聚烯烃的重要共聚单体，也可用作工业上许多重要化合物的中间体。John R. Briggs 在 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 674-675 页中，报道了用均相三元铬系催化剂体系来催化乙烯三聚选择性制备 1-己烯的途径。但该早期工作所得到的催化剂活性和选择性都较低。

EP 0608447A1 中报道了一种改进的铬系催化剂，以用于三聚、齐聚和/或共聚烯烃。其中首次使用了一种吡咯化合物作为铬系催化剂的成分，采用了一种路易斯酸和/或金属烷基化物非水溶液作为活化剂，使用了一种烃类化合物作为溶剂，该溶剂亦有稳定化活化剂的作用。该文献中还指出，催化剂体系中还可任选含有一种卤素源，该卤素源包罗广泛，既可为以上几种成分中含有的卤素成分，又可为外源提供的卤素化合物，既可为无机卤化物，也可为众多类型的有机卤化物。与以前的铬系催化剂比，虽该催化剂的乙烯三聚反应活性和选择性均有较大幅度的提高，但仍不能满足要求，人们希望进一步改进催化剂的性能。

JP 08325319 中使用了  $\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  化合物代替在 EP 0608447A1 中作为任选成分而主要使用的卤素源  $\text{SnCl}_4$ ，以作为异辛酸铬、2, 5-二甲基吡咯及三乙基铝等三元催化剂的促进剂，这里卤素化合物作为催化剂的一个必要组分包含在催化剂组合物中，形成了一种四元铬系催化剂体系。该四元铬系催化剂的活性和选择性未得到明显的改进。

JP 08134131 中探讨了一类卤代有机烷烃化合物作为铬系催化剂的促进剂的作用。其中使用了以三乙基铝和异辛酸铬为三元催化剂的体系。

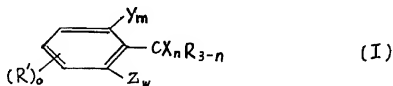
上卤素原子为特征的饱和卤代烷烃作为由异辛酸铬、2, 5-二甲基吡咯及三乙基铝组成的催化剂的促进剂, 以用于催化乙烯三聚制 1-己烯, 其催化活性有较明显提高, 但似乎仍嫌不够, 且其催化剂寿命有待延长。

由上述可见, 在铬系催化剂三个主要成分保持相对不变的情况下, 人们把注意力集中于筛选适宜的促进剂, 以期望进一步改善用于乙烯三聚制 1-己烯的铬系催化剂的性能, 既使催化剂有高的催化活性和高的目的产物 1-己烯的选择性, 又使副产物聚乙烯的生成量尽量少。

本发明的目的是提供一种用于乙烯三聚的新的四元铬系催化体系, 还提供一种制备这种催化剂的方法和一种使用该催化剂以催化乙烯选择性三聚制备 1-己烯的方法。

按本发明的一个方面, 本发明四元铬系催化剂中除了含有一种铬化合物、一种吡咯衍生物和一种三烷基铝外, 还含有一种新型的促进剂成分, 其特征在于, 该促进剂包括一种在芳环上至少含有一个被至少二个卤素原子在  $\alpha$ -位取代的  $C_{1-2}$ -烷基的卤代烷基取代的芳烃或-卤代芳烃化合物。

按本发明的一个优选的实施方案, 所说卤代烷基取代的芳烃或-卤代芳烃化合物是下列通式 (I) 所示的一种或多种化合物:



式中

X 为 F、Cl 或 Br;

n 为 2 或 3;

R 为 H、CH<sub>3</sub>、F、Cl 或 Br;

Y 和 Z 分别为 H、F、Cl 或 Br;

m 和 w 分别为 0 或 1.

n 为 0-3 的整数;

$R'$  为 H、卤素、 $C_{1-2}$ -烷基，或当  $o>1$  时， $R'$  可为相同或不同的上述基团，或二个  $R'$  基团共同形成一个苯并稠合环部分。

按本发明的促进剂更优选下述式 (I) 化合物，

其中

$o$  为 0，

$m$  为 1，

$X$  和  $Y$  为 Cl，

$w$  为 0，和

$n$  为 3。

此外，更优选下述用作按本发明的促进剂的式 (I) 化合物，

其中

$o$  为 0，

$m$  和  $w$  为 1，

$X$  和  $Z$  为 Cl，

$y$  为 F，和

$n$  为 3。

本发明催化剂中优选使用的具体促进剂包括但不限于下列化合物：

三氟代甲基苯

三氯代甲基苯

三溴代甲基苯

邻位三氟代甲基氟苯

邻位三氯代甲基氟苯

邻位三溴代甲基氟苯

邻位二氟代甲基氟苯

邻位二氯代甲基氟苯

邻位二溴代甲基氟苯

邻位三氟代甲基氯苯

邻位三氯代甲基氯苯

邻位三溴代甲基氯苯

邻位二氯代甲基氯苯

邻位二氯代甲基氯苯

邻位二溴代甲基氯苯

邻位三氯代甲基溴苯

邻位三氯代甲基溴苯

邻位三溴代甲基溴苯

邻位二氯代甲基溴苯

邻位二氯代甲基溴苯

邻位二溴代甲基溴苯

2, 6-二氯三氯代甲基苯

2, 6-二氯三氯代甲基苯

2, 6-二氯三溴代甲基苯

2, 6-二氯二氯代甲基苯

2, 6-二氯二氯代甲基苯

2, 6-二氯二溴代甲基苯

2, 6-二氯二氯代甲基苯

2, 6-二氯三氯代甲基苯

2, 6-二氯三溴代甲基苯

2, 6-二氯二氯代甲基苯

2, 6-二氯二氯代甲基苯

2, 6-二氯二溴代甲基苯

2, 6-二溴三氯代甲基苯

2, 6-二溴三氯代甲基苯

2, 6-二溴二氯代甲基苯

2, 6-二溴二氯代甲基苯

2-氯-6-氯-三氯代甲基苯

2-氯-6-氯-三氯代甲基苯

2-氯-6-氯-二氯代甲基苯

2-氯-6-氯-二氯代甲基苯

2-氯-6-氯-二溴代甲基苯



2-氯-6-溴-三氯代甲基苯

2-氯-6-溴-三氯代甲基苯

2-氯-6-溴-二氯代甲基苯

2-氯-6-溴-二氯代甲基苯

2-氯-6-溴-三氯代甲基苯

2-氯-6-溴-三氯代甲基苯

2-氯-6-溴-二氯代甲基苯

2-氯-6-溴-二氯代甲基苯

其中更有效的促进剂为:

邻位三氯代甲基氯苯

邻位三氯代甲基氯苯

邻位三氯代甲基氯苯

邻位三氯代甲基氯苯

2, 6-二氯-三氯代甲基苯

2-氯-6-氯-三氯代甲基苯

其中最优选的促进剂包括:

邻位三氯代甲基氯苯

邻位三氯代甲基氯苯

邻位三氯代甲基氯苯

邻位三氯代甲基氯苯

2, 6-二氯-三氯代甲基苯

2-氯-6-氯-三氯代甲基苯

本发明催化剂中使用的铬化合物包括通式  $\text{CrR}'_1$  所示的那些化合物, 式中  $\text{R}'$  为有机阴离子或中性分子,  $\text{R}'$  中通常含有 1-10 个碳原子, 1 为 0-6 的整数, 铬的价态为 0-6 价。具体的  $\text{R}'$  基团例如为含羧基、 $\beta$ -二酮基及烃基的有机物或其基团。从易于溶解和易于操作的角度考虑, 更适宜的铬化合物包括一种或两种选自以下一组中的化合物:

醋酸铬	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$
正辛酸铬	$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3\text{Cr}$
异辛酸铬	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO})_3\text{Cr}$
乙酰丙酮铬	$(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3\text{Cr}$
二异戊二烯铬	$(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Cr}$
二苯铬	$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$

其中更适宜的为异辛酸铬、正辛酸铬。

本发明催化剂中使用的吡咯衍生物为任何以吡咯结构为主体、能与铬形成配位的吡咯衍生物，其具体的例子包括但不限于选自下列一组中的一种或多种化合物的混合物：

吡咯、2, 4-二甲基吡咯、3, 4-二甲基吡咯、2, 5-二甲基吡咯、吡咯酮-(2)、2-甲基-5-乙基吡咯、2, 5-二甲基吡咯酮、2-甲基-吡咯及3-甲基吡咯。

本发明使用的烷基铝化合物包括但不限于选自下列一组中的一种化合物或其混合物：

三乙基铝、三异丁基铝、乙氧基二乙基铝、氯代二乙基铝、氯代二异丁基铝、三正己基铝等。其中尤其优选三乙基铝。

本发明使用的反应溶剂为任意能使催化剂成分互相均匀混溶的饱和烷烃或环烷烃，优选选自下列一组化合物中的一种或多种的混合物：

正庚烷、正辛烷、正癸烷、异辛烷、正十二烷、环己烷或甲基环己烷。

本发明的催化剂组合物中铬化合物(a)与吡咯衍生物(b)与三烷基铝(c)与所说促进剂(d)的摩尔比通常为 a: b: c: d = 1: 0.5-500: 50-5000: 0.5-500。优选的摩尔比为 1: 1-20: 50-500: 1-50，更优选为 1: 2-6: 50-200: 1-30。

按本发明的另一个方面，还提供了本发明四元铬系催化剂的制备

方法，它包括以下步骤：首先使所说促进剂、即在芳环上至少含有一个被至少二个卤素原子在 $\alpha$ -位取代的 $C_{1-2}$ -烷基的卤代烷基取代的芳烃或-卤代芳烃化合物(d)与作为配位中心的金属铬化合物(a)预先混合，并使之发生配位反应，然后在有乙烯存在的三聚条件下将该混合物加入到含有吡咯化合物(b)和三烷基铝(c)于烷烃溶剂中的溶液中，并立即引发乙烯三聚反应。按本发明的催化剂制备方法能赋予催化剂以较好的催化性能，因为首先使促进剂与铬化合物混合将使促进剂优先占据了与中心金属铬的三个相互成直角的配位键位置，这有利于三个乙烯分子同步活化，选择性地三聚以生成1-己烯。

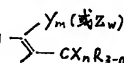
按本发明的另一个方面，还提供了一种乙烯三聚制备1-己烯的方法。其中在进行乙烯三聚的常规设备中，在催化有效量的、按上述本发明催化剂制备方法原位制备的催化剂存在下，通入乙烯并使它与催化剂进行气-液相接触，引起乙烯三聚，选择性地生成目的产物1-己烯。反应温度通常为20-200℃、优选为40-150℃、更优选为60-130℃。反应压力通常为0.5-20.0MPa、优选为1.0-15.0MPa，更优选为2.0-10.0MPa。反应停留时间通常为0.1-10小时，优选为0.2-7小时。在乙烯三聚反应的反应液中，任何能引起显著的乙烯三聚反应的、催化有效量的催化剂用量都可行。在反应液中，通常要使铬化合物(a)的浓度为0.01-10.0mmol/L，优选为0.01-0.5mmol/L，更优选为0.02-0.1mmol/L；使吡咯衍生物(b)的浓度通常为0.03-30mmol/L，优选为0.05-2.0mmol/L，更优选为0.05-0.5mmol/L；使三烷基铝(c)的浓度通常为0.05-500mmol/L，优选为0.1-50mmol/L，更优选为0.5-8.0mmol/L；按本发明的促进剂(d)的浓度通常为0.01-50.0mmol/L，优选为0.02-5.0mmol/L，更优选为0.05-2.0mmol/L。

按照本发明的、使用本发明四元铬系催化剂的乙烯三聚制备1-己烯的方法可以间歇式、半连续式或连续式地进行。各种反应方式所需的设备均是常规的且市售可得的，本领域普通技术人员均熟知其具体型式。

按本发明的四元铬系催化剂具有反应活性高、目的产物1-己烯的选择性好、乙烯高聚反应产物很少、且催化剂的寿命较长等优点。

导致本发明催化剂优良催化性能的原因可能如下解释，但申请人希望不受这种机理解释的束缚：

关于乙烯选择性三聚反应，曾提出过三个乙烯分子同时活化、发生三聚的机制（参见第九届全国催化学术会议论文集，1998，中国北京）。由上述促进剂的通式可见，该芳香环具有占据中心金属铬的三个相互成直角的配位键的能力，可形成铬的芳环类分子配合物；通式中的  $-CX_nR_{3-n}$  部分，当  $n=3$  时，其中所含的三个卤素元素也能够占据中心金属铬的三个相互成直角的配位键，形成铬与卤代烷烃的分子配合物；通式

中的  部分的结构中 Y(或 Z)与 X 原子亦可与中心金属

铬的三个相互成直角的配位键形成铬与所说卤代烷基取代的芳烃或-卤代芳烃的分子配合物。与现有技术使用的促进剂如无机金属氯化物盐类（如 EP 0608447A1 和 JP08325319）、多卤代有机饱和烷烃（如 JP 08134131）相比，本发明使用的新型促进剂具有两个实质性的改进。其一为，如上所述，该促进剂与中心金属铬具有多种形式的配位可能性，且能够提供较多的、使三个乙烯分子与中心金属铬的相互垂直的配位键同时配位的机会，这有利于三个乙烯分子一次性地发生三聚，生成 1-己烯。其二为，与芳香环连接的卤素原子上的、或  $-CX_nR_{3-n}$  基团上卤素原子上的电子密度，由于芳环上大  $\pi$  键的作用，比现有技术中使用的饱和和烷卤化物上卤素的电子密度得到加强，这便于与中心金属铬形成配位键。如上所述，本发明使用的促进剂在组成和分子结构方面与现有技术使用的促进剂在本质上的区别，决定了本发明的乙烯三聚制 1-己烯的铬系催化剂同时具备了高活性、高选择性、副产物聚乙烯含量少和长的使用寿命的特点。

以下实施例用于更清楚具体地描述本发明，但不应理解为本发明仅限于这些内容。

#### 实施例 1

将 20 毫升浓度为 12.5mmol/l 2,5-二甲基吡啶(h)的正庚烷溶

液和 1 毫升浓度为  $0.5\text{mol/L}$  的三乙基铝的正庚烷溶液(c)与 80 毫升经干燥脱水和脱氧处理过的正庚烷溶剂一起加入到经抽空置换和干燥好的、带电动搅拌的 0.5 升热压釜中。该热压釜与一预制器连接，另将 1.2 毫升浓度为  $4.17\text{mmol/L}$  的异辛酸铬(a)的正庚烷溶液与 1.5 毫升浓度为  $0.05\text{mmol/L}$  的 2-氯-6-氯-三氯代甲基苯(d)的正庚烷溶液混合加入到预制器中，抽空置换，充入  $0.1\text{MPa}$  乙烯，在  $25-30^{\circ}\text{C}$  的条件下接触 10 分钟，待热压釜温度达到  $70^{\circ}\text{C}$  后，用  $5.0\text{MPa}$  乙烯将预制器内的反应混合物快速移置到热压釜中，立即引发放热反应。控制反应温度为  $100^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为  $5.0\text{MPa}$ ，在此反应条件下维持反应 1 小时。反应完成后分别计量釜内的气体和液体，用气相色谱分析液相和气相的组成，固体产品经过滤和在室温下干燥后称重，三聚反应的结果列于表 1。

定义：催化剂效率：每克金属铬生成的乙烯三聚产物的总量，

$\text{Kg 产品/g Cr.}$

催化活性：每克金属铬每小时生成的乙烯三聚产物的总量，

$\text{g 产物/Cr} \cdot \text{小时.}$

表 1

庚烷溶剂总量	ml	80+5.5
异辛酸铬量	mmol(a)	0.005
2,5-二甲基吡咯量	mmol(b)	0.025
三乙基铝量	mmol(c)	0.500
促进剂种类		2-氯-6-氯三氯代甲基苯
促进剂用量	mmol(d)	0.075
催化剂配比	a:b:c:d(摩尔)	1:5:100:15
反应温度	℃	100
反应压力	MPa	5.0
反应时间	小时	1.0
催化剂效率	Kg 产品/gCr	321.26
催化活性	g 产品/g.Cr.小时	321269.20
产品分布	Wt%	
C <sub>4</sub> =		0.14
C <sub>6</sub> =		89.43
C <sub>8</sub> =		0.50
C <sub>10</sub> =		5.74
C <sub>12+</sub> =		4.13
PE		0.06
C <sub>6</sub> 中 $\alpha$ -nC <sub>6</sub> 烯含量	Wt%	98.6

# 实施例 2:

按实施例 1 的操作和配比, 除反应时间改为 2 小时以外, 其余各项反应条件均与实施例 1 相同。乙烯三聚反应的结果列于表 2。

表 2

庚烷溶剂总量	ml	80+5.5
异辛酸铬量	mmol(a)	0.005
2,5-二甲基吡咯量	mmol(b)	0.025
三乙基铝量	mmol(c)	0.500
促进剂种类		2-氯-6-氯三氯代甲基苯
促进剂用量	mmol(d)	0.075
催化剂配比	a:b:c:d(摩尔)	1:5:100:15
反应温度	℃	100
反应压力	MPa	5.0
反应时间	小时	2.0
催化剂效率	Kg 产品/gCr	583.46
催化活性	g 产品/g.Cr.小时	291730.70
产品分布	Wt%	
C <sub>4</sub> =		0.35
C <sub>6</sub> =		92.00
C <sub>8</sub> =		0.27
C <sub>10</sub> =		7.27
PE		0.11
C <sub>6</sub> 中 α - nC <sub>6</sub> 烯含量	Wt%	98.32

### 实施例 3

按实施例 1 的操作和配比, 除反应时间改为 3 小时以外, 其余各项反应条件均与实施例 1 相同。乙烯三聚反应的结果列于表 3。

表 3

庚烷溶剂总量	ml	80+5.5
异辛酸铬量	mmol(a)	0.005
2,5-二甲基吡咯量	mmol(b)	0.025
三乙基铝量	mmol(c)	0.500
促进剂种类		2-氯-6-氯三氯代甲基苯
促进剂用量	mmol(d)	0.075
催化剂配比	a:b:c:d(摩尔)	1:5:100:15
反应温度	℃	100
反应压力	MPa	5.0
反应时间	小时	3.0
催化剂效率	Kg 产品/gCr	710.52
催化活性	g 产品/g.Cr.小时	236948.16
产品分布	Wt%	
C <sub>4</sub> =		0.62
C <sub>6</sub> =		86.11
C <sub>8</sub> =		0.46
C <sub>10</sub> =		11.80
PE		0.14
C <sub>6</sub> 中 $\alpha$ -nC <sub>6</sub> 烯含量	Wt%	98.70



#### 实施例 4

按实施例 1 的操作和配比, 除将促进种类改用 2-氯-三氯代甲基苯、其用量为 1.5ml 浓度是 0.05mmol/L 的 2-氯-三氯代甲基苯的正庚烷溶液外, 其余各项反应条件及操作均与例 1 相同, 乙烯三聚反应的结果列于表 4。

表 4

庚烷溶剂总量	ml	80+5.5
异辛酸铬量	mmol(a)	0.005
2,5-二甲基吡咯量	mmol(b)	0.025
三乙基铝量	mmol(c)	0.500
促进剂种类		2-氯三氯代甲基苯
促进剂用量	mmol(d)	0.075
催化剂配比	a:b:c:d(摩尔)	1:5:100:15
反应温度	℃	100
反应压力	MPa	5.0
反应时间	小时	1.0
催化剂效率	Kg 产品/gCr	194.69
催化活性	g 产品/g.Cr.小时	194961.50
产品分布	wt%	
C <sub>4</sub> =		0.10
C <sub>6</sub> =		91.00
C <sub>8</sub> =		0.53
C <sub>10</sub> =		6.89
C <sub>12+</sub> =		1.30
PE		0.09
C <sub>6</sub> 中 $\alpha$ -nC <sub>6</sub> 烯含量	wt%	98.0

### 实施例 5

将 6 毫升浓度为 12.5mmol/L 的 2, 5-二甲基吡咯(b)的正庚烷溶液和 3 毫升浓度为 0.5mol/L 的三乙基铝(c)的正庚烷溶液与 380 毫升经干燥脱水和脱氧处理过的正庚烷溶剂一起加入到经抽空置换和干燥好的、带电动搅拌的 2 升热压釜中。该热压釜与一预热器连接, 另将 5 毫升浓度为 25.0mmol/L 的邻-氯代-三氯甲基苯 ( $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$ ) 的正庚烷溶液(d)及 6 毫升浓度为 4.17mmol/L 的异辛酸铬(a)的正庚烷溶液混合加入到预热器中; 抽空置换, 充入 0.1MPa 乙烯, 在 25-30℃ 的条件下接触 30 分钟。待热压釜温度达到 70℃ 后, 用 4.0MPa 乙烯将预热器内的反应混合物快速移到热压釜中, 立即引发放热反应, 控制反应温度为 80℃。反应压力为 4.0~4.5MPa, 维持此反应条件下反应 1 小时。反应完成后分别计量釜内的气体和液体, 用气相色谱分析气相和液相的组成, 固体产品经过过滤和室温下干燥后称重。三聚反应的结果列于表 5。

表 5

庚烷溶剂总量	ml	380±20
异辛酸铬量	mmol(a)	0.025
2,5-二甲基吡咯量	mmol(b)	0.075
三乙基铝量	mmol(c)	1.50
促进剂种类		邻-氯代-三氯甲基苯
促进剂用量	mmol(d)	0.125
催化剂配比	a:b:c:d(摩尔)	1:3:60:5
反应温度	℃	80
反应压力	MPa	4.0-4.5
反应时间	小时	1.0
催化剂效率	Kg 产品/gCr	163.85
催化活性	g 产品/g.Cr.小时	163846
产品分布	Wt%	
C <sub>4</sub> =		1.60
C <sub>6</sub> =		88.50
C <sub>8</sub> =		0.40
C <sub>10</sub> =		8.80
C <sub>12+</sub> =		0.40
PE		0.30
C <sub>6</sub> 中 $\alpha$ -nC <sub>6</sub> 烯含量	Wt%	98.80

# 对比实施例 1

除将促进剂种类改用 1, 1, 2, 2-四氯乙烷代替邻-氯代-三氯甲基氯苯、其用量为 5 毫升浓度为 25.0mmol/L 的 1, 1, 2, 2-四氯乙烷于庚烷中的溶液外, 其余各项操作均与例 5 相同, 乙烯三聚的反应结果列于表 6。

表 6

庚烷溶剂总量	ml	380+20
异辛酸铬量	mmol(a)	0.025
2,5-二甲基吡咯量	mmol(b)	0.075
三乙基铝量	mmol(c)	1.50
促进剂种类		1,1,2,2-四氯乙烷
促进剂用量	mmol(d)	0.125
催化剂配比	a:b:c:d(摩尔)	1:3:60:5
反应温度	℃	80
反应压力	MPa	4.0-4.5
反应时间	小时	1
催化剂效率	Kg 产品/gCr	164.54
催化活性	g $\alpha$ -烯/g.Cr.小时	164538
产品分布	wt%	
C <sub>4</sub> =		5.0
C <sub>6</sub> =		86.0
C <sub>8</sub> =		0.70
C <sub>10</sub> =		5.30
C <sub>12+</sub> =		2.80
PE		0.40
C <sub>6</sub> 中 $\alpha$ -nC <sub>6</sub> 烯含量	wt%	96.0

## 对比实施例 2

除不加入邻-氯代-三氯甲基氯苯之外,其余催化剂各组分的配比和反应操作均与实施例 5 相同, 乙烯三聚的反应结果列于表 7.

表 7

庚烷溶剂总量	ml	385+15
异辛酸铬量	mmol(a)	0.025
2,5-二甲基吡咯量	mmol(b)	0.075
三乙基铝量	mmol(c)	1.50
促进剂种类		无
促进剂用量	mmol(d)	无
催化剂配比	a:b:c(摩尔)	1:3:60
反应温度	℃	80
反应压力	MPa	4.0-4.5
反应时间	小时	1
催化剂效率	Kg 产品/gCr	71.94
催化活性	g $\alpha$ -烯/g.Cr.小时	71935
产品分布	wt%	
C <sub>4</sub> =		48.5
C <sub>6</sub> =		34.7
C <sub>8</sub> =		3.0
C <sub>10</sub> =		10.0
C <sub>12+</sub> =		2.0
PE		1.8
C <sub>6</sub> 中 $\alpha$ -nC <sub>6</sub> 烯含量	wt%	86